



B
20W

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Setsuo ANDO, et al.

Appln. No.: 10/070,389 ✓

Confirmation No.: 2901

Filed: September 09, 2002

Docket No: Q68838

Allowed: August 24, 2004

Group Art Unit: 1775

Examiner: KOEHLER, ROBERT R

For: ELECTROLYTIC COPPER-PLATED R-T-B MAGNET AND METHOD FOR PLATING
SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

MAIL STOP ISSUE FEE

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Peter D. Olexy

Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2001-065821
JAPAN 2000-206810

Date: September 29, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 0 年 7 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 0 - 2 0 6 8 1 0
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 0 - 2 0 6 8 1 0]

出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):

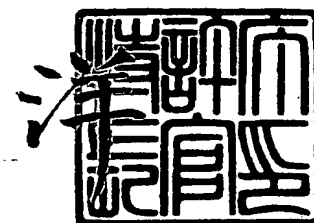
BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 9 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 JK00054

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/053

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 安藤 節夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

【氏名】 遠藤 実

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社熊谷磁材工場内

【氏名】 中村 勉

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社熊谷磁材工場内

【氏名】 福士 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 枝 徹也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類磁石用電解銅めっき液及び希土類磁石のめっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸銅を 20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を 30～250g/リットル含有する電解銅めっき液により希土類磁石体の表面に電解銅めっきを被覆することを特徴とする希土類磁石のめっき方法。

【請求項 2】 前記電解銅めっきの上にさらにニッケルめっきを被覆する請求項 1 に記載の希土類磁石のめっき方法。

【請求項 3】 前記希土類磁石体が $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、T は Fe 又は Fe と Co である）を主相とする R-T-B 系永久磁石体である請求項 1 又は 2 に記載の希土類磁石のめっき方法。

【請求項 4】 前記電解銅めっき液が pH=10.0 超 13.5 以下に調整されたものである請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の希土類磁石のめっき方法。

【請求項 5】 硫酸銅を 20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を 30～250g/リットル含有することを特徴とする希土類磁石用電解銅めっき液。

【請求項 6】 pH=10.0 超 13.5 以下に調整された、 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、T は Fe 又は Fe と Co である）を主相とする R-T-B 系永久磁石用の電解銅めっき液である請求項 5 に記載の希土類磁石用電解銅めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は希土類磁石に良好な耐食性を付与できるとともにめっきによる磁力劣化を小さく抑えられ、かつシアンを含有しない（環境に優しい）希土類磁石用電解銅めっき液及びその電解銅めっき液による希土類磁石のめっき方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

$R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物を主相とする R-Fe-B 系永久磁石体（R は

Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)に実用に耐える耐食性を付与する従来の表面処理技術として、①無電解ニッケルーリンめっき膜を第一層に、電解銅めっき膜を第二層に、電解ニッケルーリンめっき膜を第三層に被覆したものが特開平8-3763号公報に記載されている。又、②電解銅めっき膜を第一層に、電解ニッケルめっき膜を第二層に被覆したものが特開昭60-54406号公報に記載されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

①は第一層が無電解ニッケルーリンめっき膜なので電解ニッケルめっき膜より付きまわり性に優れるが、素地(R-T-B系永久磁石体)との密着性に劣るという問題がある。さらに無電解めっき液は電解めっき液より不安定で自己分解し易いという問題がある。②は第一層のめっき液として電解青化銅(シアン化銅)めっき液を用いるので素地との密着性及び付き回り性に優れるが、猛毒のシアンを多量に含むため工業生産上の安全性の確保、めっき液管理及び排水規制等に対する細心の配慮を要し、非常に使い勝手が悪いという問題がある。

R-T-B系永久磁石用の電解銅めっき液として、青化銅めっき液の他に、ピロリン酸銅めっき液、硫酸銅めっき液あるいはハウフツ化銅めっき液が従来より知られている。本発明者らは第一層の電解銅めっきの被覆に際し、これら従来の電解銅めっき液をそれぞれ使用したが、いずれの場合も素材の溶出あるいは置換反応が起こり良好な密着性及び高い熱減磁抵抗性を得られなかった。詳細は後述する。

従って本発明が解決しようとする課題は、希土類磁石に良好な耐食性を付与できるとともにめっきによる磁力劣化を小さく抑えられ、かつシアンを含有しない(環境に優しい)希土類磁石用電解銅めっき液及びその電解銅めっき液による希土類磁石のめっき方法を提供することである。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決した本発明の希土類磁石のめっき方法は、硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有する電解銅めっき液により

希土類磁石体の表面に電解銅めっきを被覆することを特徴とする。

前記電解銅めっきの上にさらにニッケルめっきを被覆したものが実用性に富んでおり、有用である。

又、前記希土類磁石体が $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物（ R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、 T は Fe 又は Fe と Co である）を主相とする $R-T-B$ 系永久磁石体である場合が実用性に富んでおり、有用である。

又、 $pH=10.0$ 超 13.5 以下に調整された前記電解銅めっき液を用いて電解銅めっきを行ったとき銅めっきによる磁力劣化を小さく抑えられ、良好な熱減磁抵抗性を得られる。

【0005】

又、本発明の希土類磁石用電解銅めっき液は硫酸銅を $20\sim 150g/リットル$ 及びエチレンジアミン四酢酸を $30\sim 250g/リットル$ 含有することを特徴とする。特に前記めっき液を $pH=10.0$ 超 13.5 以下に調整し、 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物（ R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、 T は Fe 又は Fe と Co である）を主相とする $R-T-B$ 系永久磁石用の電解銅めっき液としたものが実用性が高く、かつシアンを含有しないので安全性が高く、環境保全上好ましい。

【0006】

本発明のめっき方法を最小薄肉部分の厚みが 3 mm 以下という薄肉形状の $R-T-B$ 系永久磁石体に適用すれば、高い耐食性及び良好な熱減磁抵抗性を有する $R-T-B$ 系永久磁石を得ることができる。良好な熱減磁抵抗性とは本発明のめっき方法を適用し、所定の被膜を被覆してなるパーミアンス係数 (P_c) 2 の形状の試料を大気中で $85^\circ\text{C} \times 2$ 時間加熱後室温に戻したときの不可逆減磁率が 5% 以下、より好ましくは 3% 以下、特に好ましくは 1.5% 以下のものをいう。例えば、外径 $2.3\sim 4.0\text{ mm}$ 、内径 $1.0\sim 2.0\text{ mm}$ 及び長さ $2.0\sim 6.0\text{ mm}$ の中空円筒状の $R-T-B$ 系永久磁石（ペジャ用）に有用である。又、例えば、縦 $2.0\sim 6.0\text{ mm}$ 、横 $2.0\sim 6.0\text{ mm}$ 及び厚み $0.4\sim 2.5\text{ mm}$ の長方形（正方形）板状の $R-T-B$ 系永久磁石（ CD ピックアップ装置用）に有用である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のめっき方法を適用して作製される R-T-B 系永久磁石の良好な耐食性及び高い熱減磁抵抗性は R-T-B 系永久磁石体表面に、第一層にアルカリ性電解銅めっき膜を、第二層（表面層）にニッケルめっき膜を被覆することにより得られる。第一層の役割は(1)素地との良好な密着性、(2)磁力劣化抑制、(3)素地への良好な付き回り性である。(1)は無電解めっき法よりも電解めっき法が一般的に優れている。また素地をめっき液に浸漬した際、磁石体成分がめっき液に溶出し、めっき液中の金属イオンと置換反応を起こす結果、密着力が低下する。これを防止するためにめっき液をアルカリ性にすることが有効である。又、素地とめっき膜との熱膨張係数差が大きくなると密着力が低下するので第一層は柔らかい方が密着力を高めるために有利である。(2)は磁石体成分がめっき液中に溶出しなければめっきによる磁力劣化を抑制できるという考えから(1)と同様にアルカリ性のめっき液がよいと判断した。(3)は電解めっき法より無電解めっき法が有利と思われるが、錯体タイプの電解めっき液を用いることにより改善することができた。この錯体タイプの電解めっき液は硫酸銅及びエチレンジアミン四酢酸（以後、EDTAと略す）を所定量含有するアルカリ性のものである。

本発明のめっき液に含有される硫酸銅濃度は20～150g/リットル（以後g/Lと略す）が好ましく、40～100g/Lがより好ましい。硫酸銅濃度が20 g/Lより低いとめっき速度が極端に低下し所望の膜厚の電解銅めっき膜を得るのに多大の工数を要し、工業生産効率が大きく低下し、150g/Lより高い場合は何らメリットは無く余剰の硫酸銅が無駄である。

EDTA濃度は30～250g/Lが好ましく、50～200g/Lがより好ましい。EDTA濃度が30 g/Lより低いと建浴後に銅スライムが徐々に発生し、めっき液の安定性を損ねるだけでなく被めっき物への銅スライム付着等により素地との密着性低下を招く原因になる。またEDTA濃度が250g/Lより高い場合は何らメリットは無く余剰のEDTAが無駄である。

電解銅めっき液の pH は10.0超13.5以下が好ましく、10.5～13.0がより好ましく、11.0～12.5が特に好ましい。pH が10.0以下ではざらついた電解銅めっき膜になり密着力が低下し、pH が13.5超では被めっき物表面における水酸化物の形成が著しくなり、素地と電解銅めっき膜との密着性低下を招く原因になる。

電解銅めっきの電流密度は $0.1\sim 1.5\text{A}/\text{dm}^2$ が好ましく、 $0.2\sim 1.0\text{A}/\text{dm}^2$ がより好ましい。電流密度が $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ より小さい場合は銅めっき速度が遅くなり所定の電解銅めっき膜厚を得るのに多大のめっき時間を要する他に析出不良による密着性不良を招く。又電流密度が $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ より大きいと電流効率の低下によりめっきヤケが発生したり、付き回り性が低下する。

電解銅めっき浴の温度は $10\sim 70^\circ\text{C}$ が好ましく、 $25\sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。電解銅めっき浴の温度が 10°C より低いとざらついた銅めっき膜が得られ、素地との密着力が低下する。又EDTA溶解度低下に伴う結晶が析出し、銅めっき浴組成が変化する原因となる。又電解銅めっき浴の温度が 70°C より高いと炭酸塩の生成が加速されpH低下が顕著になるとともに電解銅めっき液の蒸発が激しくなりめっき液の管理が困難になる。なお被めっき物の処理量が多い等でpH調整が頻繁になる場合はpH緩衝剤を適量添加してもよい。又本発明のめっき液を用いて得られる電解銅めっき膜は光沢を有するが、さらに光沢度を増したい場合は所定量の光沢剤を、又平滑度を増したい場合は所定量のレベラー剤を適宜添加しても何ら差し支えない。

良好な耐食性、高い磁気特性及び良好な熱減磁抵抗性を具備するために、R-T-B系永久磁石体に被覆される電解銅めっき膜の平均膜厚を $0.5\sim 20\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $2\sim 10\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0008】

R-T-B系永久磁石の第二層（表面層）に要求される機能は主に硬さである。即ち、柔らかい電解銅めっき膜は表面層には適さないので高硬度が得られるニッケルめっき膜を表面層に使用することが好ましい。ニッケルめっき膜は公知の電解めっき法及び／又は無電解めっき法により被覆することができる。

本発明に好適な電解ニッケルめっき液として、所定量の硫酸ニッケル、塩化ニッケル及びホウ酸を含有するものがよい。硫酸ニッケルの濃度は $150\sim 350\text{g/L}$ が好ましく、 $200\sim 300\text{g/L}$ がより好ましい。硫酸ニッケル濃度が 150g/L より少ないと電解ニッケルめっき速度が極端に低下し所望の膜厚を得るのに多大の工数がかかる。硫酸ニッケル濃度が 350g/L より多い場合は何らメリットは無く余剰の硫酸ニッケルが無駄である。

塩化ニッケルの濃度は20～150g/Lが好ましく、30～100g/Lがより好ましい。塩化ニッケルの濃度が20g/Lより少ないとアノードの溶解が阻害され、めっき電圧が高くなり電流効率が低下する。塩化ニッケルの濃度が150g/Lより多いと電解ニッケルめっき膜の内部応力が大きくなり密着性が低下する。

ホウ酸の濃度は10～70g/Lが好ましく、25～50g/Lがより好ましい。ホウ酸の濃度が10g/Lより少ないと pH緩衝作用が弱くなり、電解ニッケルめっき液の pH変動が激しくなりめっき液管理が煩雑になる。又ホウ酸の濃度が70g/Lより多い場合は何らメリットは無く余剰のホウ酸が無駄である。

電解ニッケルめっき液の pHは2.5～5 が好ましく、3.5～4.5がより好ましい。pHが2.5より低いと脆い電解Niめっき膜になり、pHが5より高いと水酸化ニッケルの沈殿が発生し電解ニッケルめっき液の安定性が損なわれる。

電解ニッケルめっき浴の温度は35～60℃が好ましく、40～55℃がより好ましい。浴の温度が35℃より低いあるいは60℃より高いとき粗いニッケルめっき膜になり、耐食性の劣化を招く。

電流密度は0.1～1.5A/dm²が好ましく、0.2～1.0A/dm²が好ましい。電流密度が0.1/dm²より小さいと電解ニッケルめっき速度が遅くなり所定の膜厚を得るのに多大のめっき時間がかかるだけでなく、析出不良による密着性不良を招く。又電流密度が1.5A/dm²より大きいとめっきヤケが発生したり、付き回り性が低下する。

又必要に応じて前記電解銅めっきの場合と同様に光沢剤、レベラー剤等をそれぞれ所定量添加しても何ら差し支えない。

良好な耐食性及び高い磁気特性を具備するために、R-T-B系永久磁石体に被覆される前記ニッケルめっきの平均膜厚を0.5～20μmにすることが好ましく、2～10μmとすることがより好ましい。

【0009】

本発明のめっき方法を適用する永久磁石体がR-T-B系焼結磁石体である場合の組成限定理由を以下に説明する。以下、単に%と記してあるのは重量%を意味する。

R-T-B系焼結磁石体は主要成分のRとBとTとの総計を100%として、R

: 27~34%、B : 0.5~2%、残部 T からなり、 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物を主相とするものである。又、前記 R-T-B 系焼結磁石体の総重量を 100% としたとき、不可避不純物成分として 0.6% 以下、より好ましくは 0.3% 以下、特に好ましくは 0.2% 未満の酸素の含有が許容され、0.2% 以下、より好ましくは 0.1% 以下の炭素の含有が許容され、0.08% 以下の窒素の含有が許容され、0.02% 以下の水素の含有が許容され、0.2% 以下、より好ましくは 0.05% 以下、特に好ましくは 0.02% 以下の Ca の含有が許容される。

R として (Nd, Dy) 又は Dy 又は Pr 又は (Dy, Pr) 又は (Nd, Dy, Pr) が実用上選択される。R 量は 27~34% が好ましい。R が 27% 未満では固有保磁力 iH_c が大きく低下し、34% を超えると残留磁束密度 Br が大きく低下する。

B 量は 0.5~2% が好ましい。B 量が 0.5% 未満では実用に耐える iH_c が得られず、2% 超では Br が大きく低下する。より好ましい B 量は 0.8~1.5% である。

磁気特性を改善するために、Nb, Al, Co, Ga 及び Cu の少なくとも 1 種を適量含有することが好ましい。Nb の含有量は 0.1~2% とされる。Nb の添加により焼結過程で Nb のホウ化物が生成し、結晶粒の異常粒成長が抑制される。Nb 含有量が 0.1% 未満では添加効果を得られず、2% 超では Nb のホウ化物の生成量が多くなり Br が大きく低下する。Al の含有量は 0.02~2% とされる。Al 含有量が 0.02% 未満では添加効果を得られず、2% 超では Br が急激に低下する。Co 含有量は 0.3~5% とされる。Co 含有量が 0.3% 未満ではキュリー点及び耐食性を向上する効果を得られず、5% 超では Br 及び iH_c が大きく低下する。Ga 含有量は 0.01~0.5% とされる。Ga 含有量が 0.01% 未満では iH_c の向上効果を得られず、0.5% 超では Br の低下が顕著になる。Cu 含有量は 0.01~1% とされる。Cu の微量添加は iH_c の向上をもたらすが、Cu 含有量が 1% を超えると添加効果は飽和し、Cu 含有量が 0.01% 未満では添加効果を得られない。

【0010】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。

(実施例 1)

主要成分組成が重量%でNd 25%、Pr 5%、Dy 1.5%、B 1%、Co 0.5%、Ga 0.1%、Cu 0.1%及び残部Feであり、縦10mm×横70mm×厚み6mmの長方形板状の厚み方向に異方性を有するR-T-B系焼結磁石体を作製した。次いでこの焼結磁石体（被めっき物）を用い、図1のめっきプロセスに従い、電解銅めっき膜及び電解ニッケル膜を被覆したR-T-B系永久磁石を作製した。以下にめっきプロセスを説明する。

まず前記被めっき物を脱脂剤（商品名：ニュートラクリーン）により30℃で1分間脱脂する処理を行い、次いで水洗した。次に室温の希硝酸浴中に2分間浸漬する酸処理を行い、次いで水洗することにより被めっき物表面を清浄化した。酸処理用には希硝酸以外に希硫酸、希硫酸の塩、希塩酸、希塩酸の塩及び希硝酸の塩のいずれかあるいは希硝酸を含めた前記化合物のうちの2種以上を用いてもよい。それらのうち、均一なエッチングを行える希硝酸液が特に好ましい。前記酸処理浴の酸濃度を酸処理浴の全重量に対し0.1～5%にすることが好ましく、0.5～3%とすることがより好ましい。酸濃度が0.1%より低いと被めっき物表面の清浄化が不十分になり、5%より高いとエッチング過剰によりR-T-B系永久磁石体の磁力劣化が顕著になる。次に電解銅めっき浴組成が硫酸銅：20g/L及びEDTA・2Na：30g/Lであり、pH=10.6、めっき浴温：70℃、電流密度：1.5A/dm²の条件としたアルカリ性硫酸銅めっき浴中に被めっき物を浸漬し、平均膜厚10μmの電解銅めっき膜を被膜し、次いで水洗した。次に硫酸ニッケル350g/L、塩化ニッケル20g/L、ホウ酸10g/L及び光沢剤（奥野製薬製、商品名：ニッケライナー1を10mL/L及びニッケライナー2を1mL/L）を添加し、pH 2.5、浴温35℃及び電流密度0.1A/dm²の条件とした電解ニッケルめっき浴中に前記電解銅めっき品を浸漬し平均膜厚8μmの電解ニッケルめっき膜を被覆した。次いで水洗及び乾燥し、本発明によるR-T-B系永久磁石を得た。このR-T-B系永久磁石の室温における磁気特性はBr=1.35T（13.5kG）、iHc=1193.7kA/m（15.0kOe）及び最大エネルギー積(BH)_{max}=343.9kJ/m³（43.2MG0e）であった。

前記R-T-B系永久磁石の素地とめっき膜との密着性の評価をピールテストにより行った。まず、前記電解銅めっき膜及び電解ニッケルめっき膜を被覆してなるR-T-B系永久磁石の表面に縦4mm×横50mmの長形状にカッターナ

イフで溝を切込み、溝（切込み）部が素地に達するようにした。次に前記溝（切込み）部により囲まれた前記長方形部分の長辺方向に沿ってめっき膜を剥離するのに要する力（密着力）をフォースゲージで測定した。この要領で合計20個のめっき品について密着力を測定し、それら測定値の平均値をもって密着力とした。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離していた。

次に、前記縦10mm×横70mm×厚み6mmの焼結磁石体からパーミアンス係数2に形成した磁石体を切出し、この切出した磁石体に対し前記と同様にして電解銅めっき膜（平均膜厚10 μ m）及び電解ニッケルめっき膜（平均膜厚8 μ m）を被覆し、熱減磁率測定用試料とした。次に室温において総磁束量（ $\Phi 1$ ）が飽和する条件で試料を着磁後、 $\Phi 1$ を測定した。次いで試料を大気中で85℃×2時間加熱後室温まで冷却し、総磁束量（ $\Phi 2$ ）を測定した。次いで、 $\Phi 1$ 及び $\Phi 2$ から、下記式により熱減磁率（熱減磁抵抗性）を求めた。なお、室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

$$\text{熱減磁率} = [(\Phi 1 - \Phi 2) / \Phi 1] \times 100 (\%)$$

$\Phi 1$ ：室温において着磁後測定した総磁束量

$\Phi 2$ ：室温において着磁後、大気中で85℃×2時間加熱し、次いで室温まで冷却後測定した総磁束量

又前記めっき品における磁石体と電解銅めっき膜との界面は密着性に富んでおり、電解銅めっき膜の付き回り性は良好であった。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0 0 1 1】

【表 1】

項 目	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
第一層めっき膜	硫酸銅(g/L)	20	←	60	←	←	150	←	←
	EDTA・2Na(g/L)	30	←	150	←	←	250	←	←
	pH	10.6	←	12.5	←	←	13.5	←	←
	液温(°C)	70	←	50	←	←	10	←	←
	電流密度(A/dm ²)	1.5	←	0.3	←	←	0.1	←	←
第二層めっき膜	硫酸ニッケル(g/L)	350	←	290	←	←	150	←	←
	塩化ニッケル(g/L)	20	←	45	←	←	150	←	←
	酢酸(g/L)	10	←	40	←	←	70	←	←
	pH	2.5	←	4.0	←	←	5.0	←	←
	液温(°C)	35	←	50	←	←	60	←	←
	電流密度(A/dm ²)	0.1	←	0.5	←	←	1.5	←	←
	無電解ニッケル(ニボジュール)	←	8 μm	←	←	←	←	8 μm	←
	無電解ニッケル(ニボジュール)	←	←	8 μm	←	8 μm	←	←	8 μm
	素材との密着力(N/cm)	1.96	1.90	1.88	2.16	1.98	2.10	1.76	1.80
	付き回り性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
毒物指定成分含有無	熱減磁率(%)	0	0	0	0	0	0	0	0
	毒物指定成分含有無	無	無	無	無	無	無	無	無

【0012】

(実施例 2)

実施例 1 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを 80℃ の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：ニボジュール）中に 60 分間浸漬し、次いで水洗

及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例 3)

実施例 1 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを 90°C の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：トップニコロン F153）中に 60 分間浸漬し、次いで水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例 4)

表 1 に示す電解銅めっき条件及び電解ニッケルめっき条件とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 の R-T-B 系磁石体の表面に順次電解銅めっき膜（平均膜厚 $10\ \mu\text{m}$ ）及び電解ニッケルめっき膜（平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ ）を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製し、評価した結果を表 1 に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例 5)

実施例 4 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを 80°C の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：ニボジュール）中に 60 分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 4 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例 6)

実施例 4 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを、 90°C の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：トップニコロン F153）中に 60 分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R

ーT-B系永久磁石を作製した。以降は実施例4と同様にして評価した結果を表1に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例7)

表1に示す電解銅めっき条件及び電解ニッケルめっき条件とした以外は実施例1と同様にしてR-T-B系磁石体の表面に順次電解銅めっき膜(平均膜厚 $10\mu\text{m}$)及び電解ニッケルめっき膜(平均膜厚 $8\mu\text{m}$)を被覆した本発明のR-T-B系永久磁石を作製し、評価した結果を表1に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例8)

実施例7における電解銅めっき膜を被覆後水洗したものを 80°C の無電解ニッケルめっき液(奥野製薬製、商品名:ニボジュール)中に60分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明のR-T-B系永久磁石を作製した。以降は実施例7と同様にして評価した結果を表1に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

(実施例9)

実施例7における電解銅めっき膜を被覆後水洗したものを 90°C の無電解ニッケルめっき液(奥野製薬製、商品名:トップニコロンF153)中に60分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明のR-T-B系永久磁石を作製した。以降は実施例7と同様にして評価した結果を表1に示す。なお、めっき膜はいずれも素地とめっき膜との界面から剥離しており、又室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

【0013】

(比較例1)

実施例1における酸処理し、次いで水洗したR-T-B系永久磁石体を、浴組成が硫酸銅:220g/L、硫酸:50g/L、塩素イオン:70mg/L及び光沢剤(荏原エーブラー製、商品名キューボードHA):適量であり、浴温 25°C 及び電流密度 0.4A/dm^2

2 の酸性硫酸銅めっき浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ の銅めっき膜を被覆した。次いで、浴組成が硫酸ニッケル：250g/L、塩化ニッケル：40g/L、ホウ酸：30g/L及びサッカリン（1次光沢剤）：1.5g/Lであり、 $\text{pH}=4.0$ 、浴温 47°C 及び電流密度 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ のワット浴により平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の電解ニッケル膜を被覆し、次いで水洗及び乾燥を行い比較例のR-T-B系永久磁石を作製した。以降は実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

（比較例2）

実施例1における酸処理し、次いで水洗したR-T-B系永久磁石体を、浴組成がピロリン酸銅：380g/L、ピロリン酸：100g/L、アンモニア水：3mL/L及び光沢剤（奥野製薬製、商品名：ピロトップPC）：1mL/Lであり、浴温 55°C 及び電流密度 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ のピロリン酸銅浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例のR-T-B系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す

（比較例3）

実施例1における酸処理し、次いで水洗したR-T-B系永久磁石体を、浴組成がホウフッ化銅：350g/L及びホウフッ酸20g/Lであり、浴温 35°C 及び電流密度 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ のホウフッ化銅めっき浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例のR-T-B系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す。

（比較例4）

実施例1における酸処理し、次いで水洗した前記R-T-B系永久磁石体を、浴組成がシアン化第一銅：55g/L、シアン化ナトリウム：80g/L、遊離シアン化ナトリウム：19g/L、ロッシェル塩：55g/L及び水酸化カリウム：11g/Lであり、浴温 60°C 及び電流密度 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ のシアン化銅めっき浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚 $10\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例のR-T-B系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す。

(比較例 5)

実施例 1 における酸処理し、次いで水洗した R-T-B 系永久磁石体に平均膜厚 $10\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例 1 と同様にしてワット浴により平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例の R-T-B 系永久磁石を作製し、評価した結果を表 2 に示す。

【0014】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
第一層めっき膜	酸性硫酸銅	ピロリン酸銅	杧ワ化銅	シアン化銅	無電解銅
第二層めっき膜	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)	電解ニッケル (ワット浴)
素材との密着力(N/cm)	0.20	0.39	0.34	1.47	0.49
付き回り性	不良	不良	不良	良好	良好
熱減磁率 (%)	13.5	8.0	7.5	0	0
毒物指定成分含有有無	無	無	無	有(シアン)	無

【0015】

表 1、2 より、上記実施例のものはいずれも比較例 1～5 に比べて素地とめっき膜との密着力が高く、かつめっき膜の付き回り性も良好であることがわかる。又、熱減磁率は上記実施例のものはいずれも 0 % であり良好であったが、比較例 1～3 のものは熱減磁率が 7.5～13.5 % であり磁気特性の耐熱性に乏しいことがわかる。比較例 4 及び 5 の熱減磁率は良好であったが、比較例 4 の電解銅めっき液はシアンを含有し、安全性及び対環境性の点で問題を有している。又比較例 5 は無電解銅めっきによるものであり、本発明の対象外である。

【0016】

上記実施例では電解銅めっき膜の上に電解ニッケルめっき膜又は無電解ニッケルめっき膜を被覆した場合を記載したが、本発明はこれに限定されない。例えば、電解銅めっき膜の上に、Ni-Cu 合金、Ni-Sn 合金、Ni-Zn 合金、Sn-Pb 合金、Sn、Pb、Zn、Zn-Fe 合金、Zn-Sn 合金、Co、Cd、Au、Pd、Ag のいずれかの単層めっき膜又はそれらの多層めっき膜を被覆することにより、良好な耐食性及び熱減磁抵抗性を得ることができる。これら単層めっき膜又は多層めっき膜は平均の総膜厚で $0.5\sim 20\mu\text{m}$ とすることが良

好な耐食性及び高い磁気特性を具備するために好ましい。

【 0 0 1 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、希土類磁石に良好な耐食性を付与できるとともにめっきによる磁力劣化を小さく抑えられ、かつシアンを含有しない（環境に優しい）希土類磁石用電解銅めっき液及びその電解銅めっき液による希土類磁石のめっき方法を提供することができる。

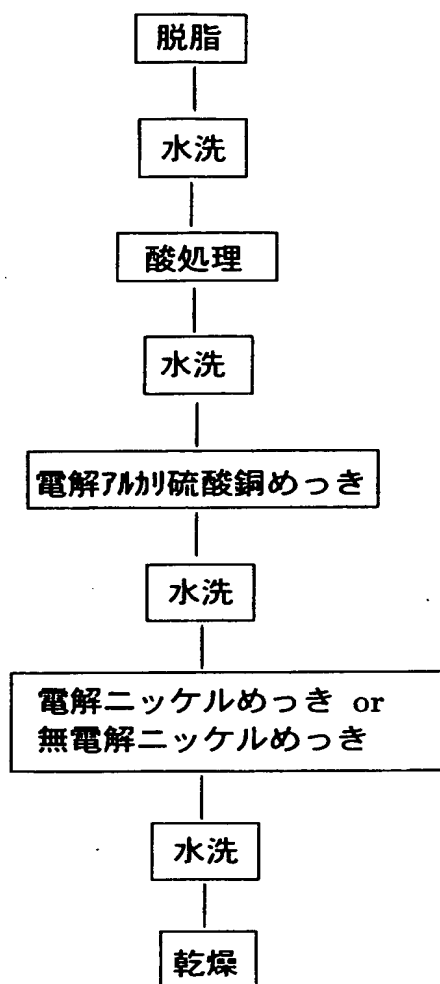
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のめっき方法のプロセスを示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類磁石に良好な耐食性を付与できるとともにめっきによる磁力劣化を小さく抑えられ、かつシアンを含有しない（環境に優しい）希土類磁石用電解銅めっき液及びその電解銅めっき液による希土類磁石のめっき方法を提供する。

【解決手段】 硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有する電解銅めっき液により希土類磁石体の表面に電解銅めっきを被覆することを特徴とする希土類磁石のめっき方法。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 0 6 8 1 0
受付番号	5 0 0 0 0 8 5 8 3 2 7
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 2 年 7 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成12年 7月 7日

次頁無

特願 2 0 0 0 - 2 0 6 8 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 8 月 1 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号
氏 名	日立金属株式会社